

## 반도성 VO<sub>2</sub>계 급변온도센서의 전기적 특성

유광수 · 김종만 · 정형진

한국과학기술연구원 세라믹스연구부

(1993년 7월 22일 접수)

### Electrical Properties of Semiconducting VO<sub>2</sub>-based Critical Temperature Sensors

Kwang Soo Yoo, Jong Man Kim and Hyung Jin Jung

Division of Ceramics, Korea Institute of Science and Technology

(Received July 22, 1993)

#### 요 약

반도성-금속성 전이특성을 갖고 있어 온도센서 및 광디스크로 응용할 수 있는 VO<sub>2</sub>계 센서에 대하여 열처리 온도의 변화에 따른 결정성 및 온도-저항 특성을 고찰하였다. 센서는 순수한 VO<sub>2</sub>와 V<sub>71</sub>P<sub>11</sub>Sr<sub>18</sub>계 두 종류를 일반적인 bead형 센서 제조공정에 의하여 제조하였으며, 열처리는 수소분위기에서 각각 400°C, 500°C, 600°C 에서 30분 동안 하였다. 온도-저항 특성 측정 결과, VO<sub>2</sub> 센서는 상전이 온도 부근에서 전기저항 감소폭이 10<sup>2</sup> order이었으며, V<sub>71</sub>P<sub>11</sub>Sr<sub>18</sub>계는 10<sup>4</sup> order이었다. V<sub>71</sub>P<sub>11</sub>Sr<sub>18</sub>계의 hysteresis, 온도-저항 및 전류-전압 특성은 온도센서로서 매우 실용성 있는 것으로 평가되었다.

#### ABSTRACT

For VO<sub>2</sub>-based sensors applicable to temperature measurements and optical disk materials by the nature of semiconductor to metal transition, the crystallinity and temperature vs. resistance characteristics were investigated as a function of the heat treatment temperature. The bead-type sensors were prepared through typical sensor fabrication processing and heat-treated at 400°C, 500°C, and 600°C, respectively, for 30 minutes in H<sub>2</sub> gas atmosphere. As results of the temperature vs. resistance measurements, the electrical resistance in the phase transition range was decreased by 10<sup>2</sup> order for the VO<sub>2</sub> sensor and by 10<sup>4</sup> order for the V<sub>71</sub>P<sub>11</sub>Sr<sub>18</sub> system. It was estimated that the hysteresis, temperature vs. resistance, and current vs. voltage characteristics of the V<sub>71</sub>P<sub>11</sub>Sr<sub>18</sub> system could be utilized for commercialization as a temperature sensor.

#### 1. 서 론

Critical Temperature Resistor(CTR)은 NTC, PTC와는 대조적으로 어떤 온도 영역에서 전기저항이 10<sup>2</sup>~10<sup>5</sup> order 정도로 급격히 변화하는 산화물 반도체인데, 일명 급변온도센서라고도 한다. CTR 효과를 나타내는 대표적인 반도성 세라믹재료로는 바나듐 산화물이 있다. 바나듐 산화물에는 VO, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub>(3≤n≤8), VO<sub>2</sub>, V<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 등이 있는데, 그 중에서도 VO<sub>2</sub>는 온도가 증가함에 따라 상전이점인 68°C 에서 반도성에서 금속성으로 변화하는 특성이 있다<sup>1,2</sup>. 이 현상은 VO<sub>2</sub>의 결정구조가 상전이점 전후에서 변형 rutile(단사정계)구조에서 rutile(정

방정계)구조로 변화하는데 기인한 것으로, 단사정계-정방정계 전이는 반강유전체에서 상유전체로의 상전이와 V-V 결합이 공유결합에서 금속결합으로 변화하기 때문인 것으로 알려졌다<sup>1,2</sup>.

이러한 반도성-금속성 전이특성은 온도센서 및 정보 기록매체용으로 응용할 수 있는데, bead형 VO<sub>2</sub> 소자는 상전이 온도 부근에서 온도계수가 큰 특성(NTC의 30배)과 저항급변특성을 이용한 온도센서로서 화재경보장치 또는 과열보호장치로 이용가치가 높다. 근래에는 세라믹 박막 제조기술의 발전과 더불어, 반도체와 금속 사이에 현저한 차이가 있는 광학적 성질을 이용한 광디스크로 응용하기 위하여 VO<sub>2</sub> 박막의 제조에 관심이 모아지고

있다<sup>5-7)</sup>. 한편, VO<sub>2</sub>계 CTR의 저항급변특성과 전이온도는 VO<sub>2</sub>에 결함을 만들어 주어 non-stoichiometric 화합물로 만들거나 염기성 산화물 또는 산성 산화물을 불순물로 첨가시켜서 변화시킬 수 있다. Futaki와 Aoki의 보고<sup>8)</sup>에 따르면, Fe, Co, Ni, Mo, Nb 등은 전이온도를 떨어뜨리며, Ge, Ti 등은 전이온도를 높여주는 효과가 있다고 하였다.

본 연구의 주목적은 이미 많은 연구가 되어 있지만 화재경보장치 또는 과열방지장치로 실용화시킬 수 있는 고성능의 VO<sub>2</sub>계 온도센서의 제조에 있다. 센서는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 출발 모물질로 하여 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 SrO를 첨가하여 용융혼합체를 만든 다음 환원분위기에서 열처리하여 VO<sub>2</sub>로 변화시킨 후 bead형으로 소결시켜 제조하였다. 본 연구에서는 열처리 온도의 변화가 VO<sub>2</sub>의 결정성 및 센서의 전기적 특성 즉, 온도-저항특성에 미치는 영향을 고찰하였으며, 가장 특성이 양호한 소자에 대하여 온도-저항의 hysteresis, 전류-전압특성을 조사하여 실용화 가능성을 타진였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 소자제조

출발원료로서, 모물질은 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(순도 99.6%, Aldrich)를 사용하였으며, 불순물로는 산화바나듐의 유리화를 안정화시키기 위하여 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>(순도 99%, Kanto)와 SrCO<sub>3</sub>(순도 99.0%, 대한정밀화학)를 사용하였다. 센서는 순수한 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 사용한 것과 35.5 mol.%의 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 5.5 mol.%의 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(산성산화물), 18 mol.%의 SrO(염기성산화물)를 혼합한 것(이하 V<sub>71</sub>P<sub>11</sub>Sr<sub>18</sub>이라함) 두 종류를 제조하였다. CTR 소자는 일반적인 bead형 급변 thermistor 제조공정<sup>9)</sup>에 따라 다음과 같이 제조하였다. V<sub>71</sub>P<sub>11</sub>Sr<sub>18</sub>계 센서는 소정의 조성에 따라 정확하게 무게를 달아 지르코니아 분과 볼밀을 사용하여 24시간 동안 습식으로 혼합하였다. 순수한 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 분말과 V<sub>71</sub>P<sub>11</sub>Sr<sub>18</sub> 혼합체는 각각 공기중 약 1000°C에서 1시간동안 용융시킨 후 급냉하였으며, 마노 유발과 지르코니아 볼밀을 이용하여 미분쇄하였다. 이러한 분말은 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 VO<sub>2</sub>로 환원하기 위하여 수소분위기에서 400°C, 500°C, 600°C에서 각각 30분 동안 열처리하였다. 환원된 분말은 결합제로 5 wt.% PVA 수용액을 첨가하여 Fig. 1과 같은 bead형의 소자를 성형한 다음, 질소분위기에서 1000°C에서 1시간 동안 소결하였다. 이때, 도선은 0.1 mmφ의 백금선을 사용하였으며 두 도선 사이의 간격은 약 0.7 mm이었다.

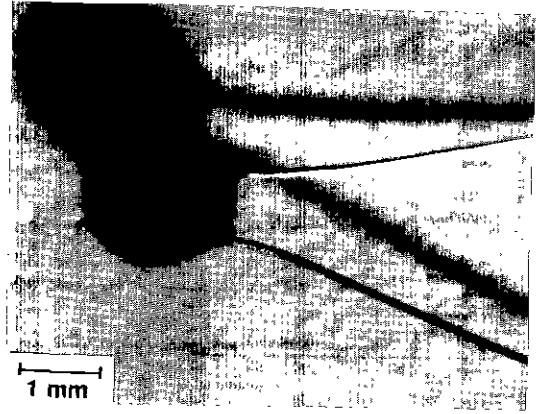


Fig. 1. An optical micrograph of the VO<sub>2</sub> temperature sensor.

### 2.2. 특성측정

X-Ray Diffractometer(Model PW1825/00, Phillips, CuKα)를 사용하여, 용융후 급냉한 다음 환원분위기에서 열처리한 분말의 X-선 회절분석을 하여 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>에서 VO<sub>2</sub>로의 환원 정도 및 결정화 정도를 관찰하였다.

소자의 전기적 특성으로는 온도-저항특성 및 전류-전압특성을 측정하였다. 이때 온도의 변화에 따른 전기저항 특성 측정시 가장 중요한 것은 정확한 온도의 제어 및 측정이다. 본 실험에서는 최소 승온속도를 0.1°C/min까지 조절할 수 있는 Test Chamber(Model VMT 06/16, -60°C ~ 130°C, Heraeus-Vötsch GmbH)를 사용하여 25°C ~ 55°C 와 75°C ~ 100°C 영역에서는 1°C/min, 상전이점 부근인 55°C ~ 75°C 영역에서는 0.2°C/min의 승온 및 감온속도를 유지하면서 소자의 전기저항을 측정하였다. 실제 소자의 전기저항값은 측정치에서 각 온도에서의 소자로부터 측정장치까지 연결된 백금선(0.2 mmφ, 순도 99.95%, EMS)의 저항을 뺀 값으로 하였다. 이때 소자의 온도를 정확하게 측정하기 위하여, K-type(NiCr vs. NiAl) 열전대를 소자 바로 옆에 위치시켰고, Reference Junction은 Ice/water Bath<sup>®</sup>속에 넣었으며, Multimeter(Model 197A, Keithley)로 전압을 측정하여 온도로 환산하였다. 전류-전압특성은 소자에 전류를 인가할 때 나타나는 전압특성을 측정하는 것으로 소자의 특성(반도성 또는 금속성), 소비전력 등을 알 수 있다. 이때 사용하는 전류발생과 전압측정을 동시에 할 수 있는 Source Measure Unit(Model 237, I-source : 1nA ~ 100 mA, V-source : 1.1V ~ 1100 V, Keithley)이었다.

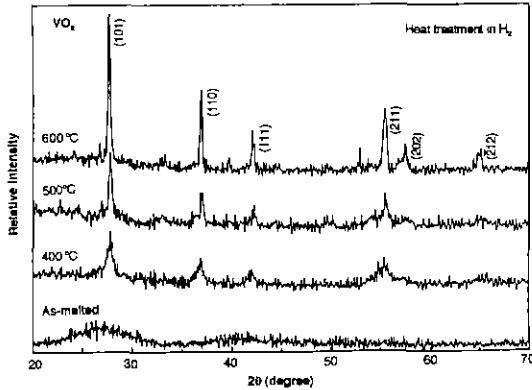


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the VO<sub>2</sub> sensor.

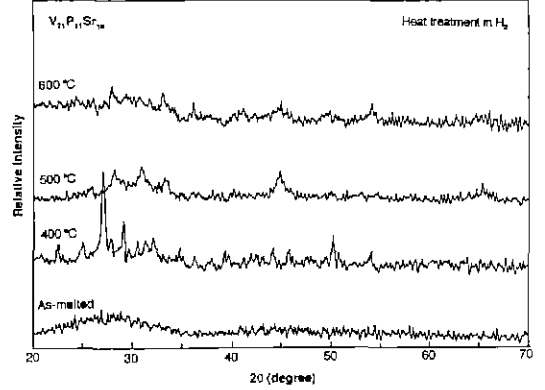


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the V<sub>71</sub>P<sub>11</sub>Sr<sub>18</sub> system.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. X-선 회절분석

순수한 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 용융한 후 급냉한 분말의 X-선 회절 분석 결과 용융된 분말은 유리화되어 비정질상이었으며, 환원분위기에서 열처리한 후에는 VO<sub>2</sub>상이 결정화되어 나타났다. Fig. 2에 나타난 바와같이 열처리 온도를 증가시키에 따라 VO<sub>2</sub> peak의 intensity가 증가하는 것으로 보아 결정화 정도가 증가되었음을 알 수 있다. VO<sub>2</sub>에 대한 XRD Data Card는 8종류나 되는데, 본 실험에서 열처리한 분말의 X-선 회절 패턴은 Card No. 33-1440과 일치하였으며, 주 peak는 2θ=28°에 있는 (101)이었다.

Fig. 3에는 V<sub>71</sub>P<sub>11</sub>Sr<sub>18</sub>계의 X-선 회절 패턴인데, 열처리 온도가 400°C이었을 때에는 여러 개의 peak가 보였으나, 500°C와 600°C에서는 intensity가 작은 peak 4~5개가 나타났다. 순수한 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>에서와 달리 V<sub>71</sub>P<sub>11</sub>Sr<sub>18</sub>계에서는 1000°C에서 용제(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)와 함께 SrO가 유리화되어 비정질상이었으나, 400°C에서 열처리시 그 중 일부가 V-P-Sr의 어떤 고용체를 형성하여 결정상으로 나타났다. 500°C, 600°C로 열처리 온도가 증가하였을 때 peak의 위치가 다른 것으로 보아 유리내 결정이 다시 용해되었거나 반응하여 유리화되었으며, 이로 인하여 새로운 결정상이 나타난 것으로 추정된다. 이에 대한 X-선 회절 패턴은 XRD Data Card에서는 찾을 수 없었다.

#### 3.2. 전기적 특성

##### 3.2.1. 온도-저항 특성

CTR의 특성은 온도가 증가함에 따라 전기저항이 어떤 온도에서 10<sup>2</sup>~10<sup>6</sup> order 정도로 급격히 감소하는 것인데, 그 원인은 VO<sub>2</sub>계의 경우 저항이 급변하는 부근의 온도

에서 결정구조의 변화로 인하여 반도체에서 금속성으로 변화하기 때문이다<sup>1)</sup>.

본 실험에서 제조한 순수한 VO<sub>2</sub>와 V<sub>71</sub>P<sub>11</sub>Sr<sub>18</sub>계 CTR의 열처리 온도변화에 따른 온도-저항 특성을 Figs. 4와 5에 나타내었다. 순수한 VO<sub>2</sub> CTR의 경우 열처리 온도가 증가함에 따라 저항변화의 폭은 증가하였고, 600°C에서 열처리한 CTR의 전기저항은 상전이 온도영역에서 10<sup>2</sup> order 감소하였으며, 많은 연구자들의 실험결과와도 일치하고 있다<sup>10)</sup>. 이는 환원분위기에서 열처리시 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>에서 VO<sub>2</sub>로의 환원정도 및 결정성과 관련된 것으로, Fig. 2의 X-선 회절 분석에서 볼 수 있는 바와 같이 열처리 온도가 증가할수록 VO<sub>2</sub> 결정화 정도는 증가하였으며, 상전이점에서 CTR의 전기저항의 감소폭도 증가하였다. Fig. 5는 V<sub>71</sub>P<sub>11</sub>Sr<sub>18</sub>계 CTR의 온도-저항 특성인데, 순수한 VO<sub>2</sub>의 CTR보다 상전이 온도 부근에서 전기저항의 감소폭이 더욱 커서 10<sup>3</sup> order 정도이었으며, 25°C와 100°C에서 전기저항값의 차이는 10<sup>4</sup> order이었다. V<sub>71</sub>P<sub>11</sub>Sr<sub>18</sub>계 CTR의 경우는 열처리 온도가 500°C이었을 때 전기저항의 감소폭이 최대이었다.

소자의 온도-저항특성이 가장 양호한 500°C에서 열처리하고, 1000°C에서 소결한 V<sub>71</sub>P<sub>11</sub>Sr<sub>18</sub>계 센서에 대하여 실용성 검토를 위한 추가실험 결과는 다음과 같다. Fig. 6은 V<sub>71</sub>P<sub>11</sub>Sr<sub>18</sub>계 센서의 승온 및 감온시 hysteresis 특성이다. 일반적으로, 동일한 조건으로 승온 및 감온할 때 전기저항의 변화는 상전이 온도영역에서 hysteresis 특성을 나타내는데, 본 실험에서 제조한 센서는 Fig. 6에서 볼 수 있는 것처럼 그 폭이 약 2°C 이내로 실용화시킬 수 있는 수준(hysteresis 폭: 2%이내)의 매우 양호한 것이었다. 또한, 상전이 온도는 hysteresis 특성이 시작

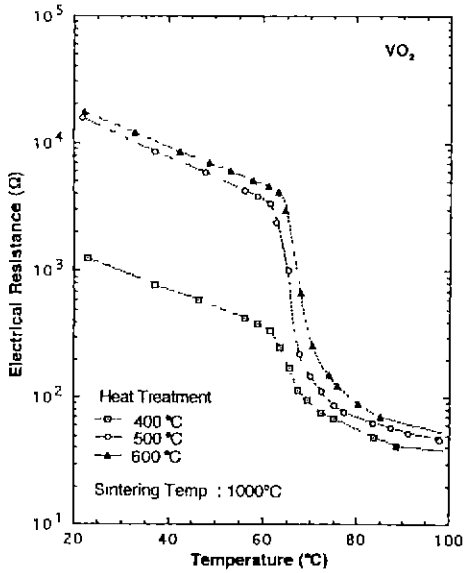


Fig. 4. Temperature versus electrical resistance characteristics of the VO<sub>2</sub> sensor by variation of the heat treatment temperature.

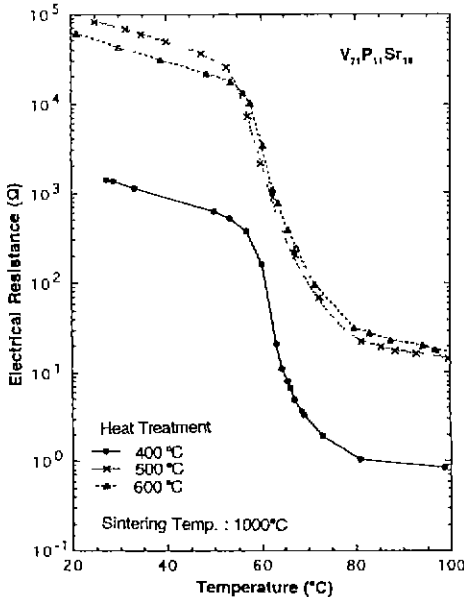


Fig. 5. Temperature versus electrical resistance characteristics of the V<sub>71</sub>P<sub>11</sub>Sr<sub>18</sub> system by variation of the heat treatment temperature.

되는 온도와 끝나는 점의 온도 중간값을 말하는데, 본 센서의 경우 순수한 VO<sub>2</sub>의 상전이 온도인 68°C와 같았으며, 상전이 온도의 이동은 없었다. Fig. 7은 3차에 걸친

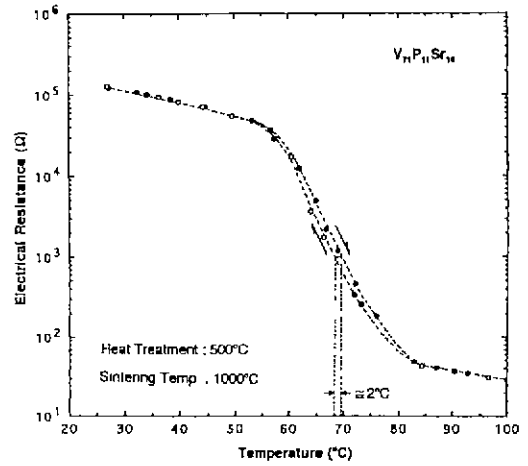


Fig. 6. Hysteresis of electrical resistance by the measuring temperature variation for the V<sub>71</sub>P<sub>11</sub>Sr<sub>18</sub> system.

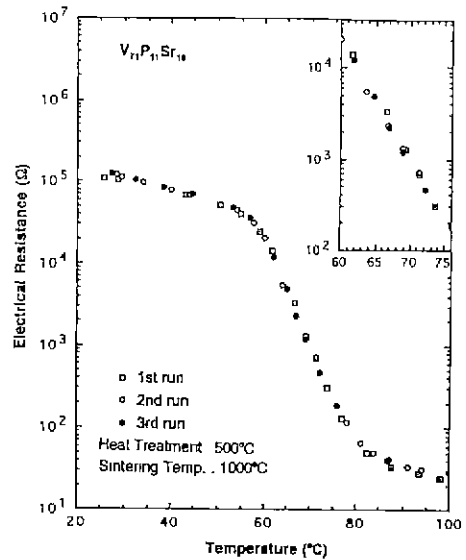


Fig. 7. Temperature versus electrical resistance characteristics for the V<sub>71</sub>P<sub>11</sub>Sr<sub>18</sub> system.

온도-저항특성의 반복실험결과이다. Mitsush<sup>11)</sup>의 연구 보고에 의하면 VO<sub>2</sub>에 대하여 3차례 연속 실험결과 그 차이가 0.5°C 이었는데, 본 실험에서는 2차, 3차 반복실험에서도 온도-저항 특성곡선은 1차 실험결과와 차이가 없었다.

### 3.2.2. 전류-전압 특성

Fig. 8은 V<sub>71</sub>P<sub>11</sub>Sr<sub>18</sub>계 CTR 소자에 전류를 흘려주었을 때 CTR 소자의 양단에 걸리는 전압특성 측정결과이다.

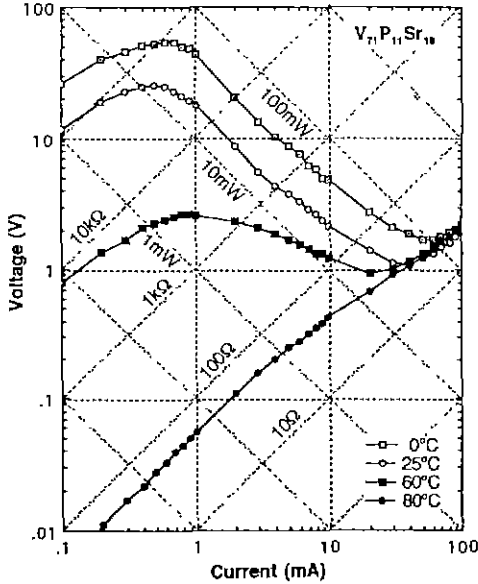


Fig. 8. Current versus voltage characteristics for the  $V_{71}P_{11}Sr_{18}$  system.

소자의 온도를 상전이 온도이하인 0°C, 25°C, 60°C로 하였을 때, 1 mA 이하의 저전류 영역에서는 자체가열 (self-heating)이 작기 때문에 전류-전압특성이 정성(正性) 저항특성을 나타내지만, 1~100 mA의 전류영역에서는 자체가열로 인하여 기울기가 -1 정도로 변화가 큰 부정(負性)저항특성이 있다. 특히, 상전이 온도이상인 80°C에서 측정한 특성곡선은 전 전류영역에서 정성저항특성을 나타내어 금속성을 갖고 있음을 알 수 있다. 또한, 100 mA 부근에서 전압은 소자의 온도에 상관없이 포화된 값을 갖는다. Fig. 8에서 볼 수 있듯이, 본 온도센서는 전류가 증가하여도 소비전력이 작기 때문에 많은 전류를 흐르게 할 수 있는 장점이 있다.

### 5. 결 론

1) X-선 회절 분석 결과, 순수한  $VO_2$  센서는 600°C에서 열처리하였을 때  $V_2O_5$ 에서  $VO_2$ 로의 환원과 결정화 정도가 양호하였다.  $V_{71}P_{11}Sr_{18}$ 계 센서에서는 열처리 온도가 400°C이었을 때 어떤 결정상이 나타났으나, 500°C, 600°C에서는 다시 유리화되는 것으로 나타났다.

2) 온도-저항특성은,  $VO_2$ 의 경우 상전이 온도 부근에서 최대 전기저항의 감소폭이  $10^2$  order이었으며,  $V_{71}P_{11}Sr_{18}$ 계의 경우  $10^3$  order이었다.  $V_{71}P_{11}Sr_{18}$ 계에 있어서 상전이

온도는  $VO_2$ 에서와 같이 68°C이었으며, 승온 및 감온시 hysteresis 특성도 편차가 2°C 이내이었고, 3차 반복 실험에서도 온도-저항 특성 곡선은 변화가 없었으며, thermal switch, 화재경보장치 등에 실용화시킬 수 있는 가능성이 매우 높은 것으로 나타났다.

3)  $V_{71}P_{11}Sr_{18}$ 계 센서의 전류-전압특성은 상전이 온도 이하에서 1 mA 이하의 저전류영역에서는 정성저항특성을 나타내었으며, 1 mA~100 mA의 전류영역에서는 자체가열로 인하여 기울기가 약 -1인 부정저항특성을 보였다.

### REFERENCES

1. C.H. Griffiths and H.K. Eastwood, "Influence of Stoichiometry on the Metal-Semiconductor Transition in Vanadium Dioxide," *J. Appl. Phys.*, **45**(5), 2201-2206 (1974).
2. C.N.R. Rao and K.J. Rao, *Phase Transitions in Solids*, pp 260-287, McGraw-Hill, New York, 1978.
3. J.B. Goodenough and H Y-P Hong, "Structures and a Two-Band Model for the System  $V_{1-x}Cr_xO_2$ ," *Phys Review B*, **8**(4), 1323-1331 (1973).
4. 二木久夫, "新レ半導體素子クリラシタニハ應用," *エレクトロニクス*, **9**(8), 968-975 (1964).
5. J.C. Parker, U.C. Geiser, D.J. Lam, "Optical Properties of the Vanadium Oxides  $VO_2$  and  $V_2O_5$ ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(11), 3206-3208 (1990).
6. J.F. De Natale, P.J. Hood, and A.B. Harker, "Formation and Characterization of Grain-oriented  $VO_2$  Thin Films," *J. Appl. Phys.*, **66**(12), 5844-5850 (1989).
7. M. Fukuma, S. Zembutsu, and S. Miyazawa, "Preparation of  $VO_2$  thin Film and its Direct Optical Bit Recording Characteristics," *Appl. Optics*, **22**(2), 265-268 (1983).
8. H. Futaki and M Aoki, "Effects of Various Doping Elements on the Transition Temperature of Vanadium Oxide Semiconductors," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **8**(8), 1008-1013 (1969).
9. *The Temperature Handbook*, pp. Z9-Z12, Omega Technologies Co., Stamford, 1991.
10. R.W. Vest and J.M. Honig, "Highly Conducting Ceramics and the Conductor-Insulator Transition," pp. 397-424. in *Electrical Conductivity in Ceramics and Glass*, Part B, Ed. by N.M. Tallan, Marcel Dekker, Inc., New York, 1983.
11. T. Mitsushii, "On the Phase Transformation of  $VO_2$ ," *Jpn J Appl. Phys.*, **6**(9), 1060-1071 (1967).